

Int. Cl.

C 30 B 29/06  
28/14  
H 01 L 21/205

特許記号

庁内整理番号

8518-4G  
8518-4G  
7739-5F

公開 平成2年(1990)8月17日

審査請求 有 請求項の数 2 (全8頁)

発明の名称 多結晶シリコン膜の製造方法

特 許 平1-29286

出 願 平1(1989)2月8日

発 明 者 長 谷 川 誠 一 石川県金沢市三十町町2104-1 金沢大学工学部電気・情報工学科内  
出 願 人 金 沢 大 学 長 石川県金沢市丸の内1番1号  
代 理 人 弁 理 士 鈴 江 武 彦 外3名

# 明 細 書

## 1. 発明の名称

多結晶シリコン膜の製造方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) 反応装置内に基板を配置する工程と、

上記反応装置内にシラン系ガスを含む原料ガスを導入して500～800℃で熱分解する工程と、

熱分解と同時にプラズマ発生用電力を印加して上記原料ガス中でプラズマを発生させる工程と、

原料ガスの熱分解とプラズマの発生とにより、上記基板上にシリコンを堆積させて多結晶シリコン膜を形成する工程と、を具備し、

上記プラズマ発生用印加電力を、シリコン膜が<110>配向の多結晶となる印加電力よりも低く制御して、主に<100>配向で、膜面が平滑な多結晶シリコン膜を得る、多結晶シリコン膜の製造方法。

(2) 請求項1の方法で得られた多結晶シリコン膜に、更に結晶粒サイズの増大処理を施す多結晶シリコン膜の製造方法。

## 3. 発明の基礎となる技術

(産業上の利用分野)

本発明は、プラズマを利用して<100>結晶配向した多結晶シリコン膜の製造方法に関する。  
【従来の技術】

現在、薄膜トランジスタに採用される多結晶シリコン膜として、結晶粒サイズの増大及び結晶粒の配向について多くの研究、開発がなされている。すなわち、薄膜トランジスタとして金属電極-ゲート絶縁膜(酸化シリコン膜等)-シリコン膜を形成した場合、ゲート絶縁膜とシリコンとの界面における表面単位(平準体のエネルギー・バンド・ギャップ間の位置等および定数等の近傍に存在する)の密度は、シリコン膜面に垂直な結晶粒方向に強く依存する。単結晶シリコンの場合、<100>方向での表面単位密度を基準にとれば、<110>方向での密度は約3倍、<111>方向での密度は約6～7倍となることが報告されている。そのため、<100>結晶粒方向の表面をもつ単結晶シリコンが上記の目的に対して使用さ

れている。

多結晶シリコン膜を形成する場合も、その膜面に対して結晶粒の結晶軸方向が<100>方向に配向したシリコン膜の膜面が工業的に非常に重要となる。

また多結晶シリコン中には、多結晶に結晶粒間に界面が存在するために、その界面準位（半導体のエネルギー・バンド・ギャップ内に荷電準位を形成する）に起因して、結晶粒間にポテンシャル・バリアが発生している。この結晶粒界面の部材を減少させるためには、結晶粒サイズを大きくすることが必要である。

従来、<100>方向に結晶軸が配向した多結晶シリコン膜は、シラン系ガスを含む原料ガスを低ガス圧力の下で熱分解する時に、ガス圧力および分解温度を調整することによって得られる。しかし、この方法では、600℃程度以下の温度で分解した場合はシリコン膜の膜面は平滑となるが、増大されたシリコン膜はアモルファスとなる。一方、分解温度を600℃以上に増加させて多結

- 3 -

晶シリコン膜の膜面が可動となる条件にした場合、その膜面は非常に荒れたものとなる。特に、この膜面の荒れは配向の程度に強く依存しており、配向が強くなると極めて大きくなり高低差は0.1μm以上に達する。

この膜面の荒れを抑制するために、従来の多結晶シリコン膜の作製方法では、上記の熱分解法により膜面が平滑となる600℃程度以下の分解温度でアモルファス・シリコン膜を形成し、それを600℃程度以下の温度で熱処理することによって結晶結晶化させている。この方法では、膜面は平滑で結晶粒サイズも大きな多結晶シリコン膜が得られるが、成長する結晶粒の結晶軸方向は制御されていないため、多くの場合、結晶軸方向はランダムまたは<111>方向に強く配向し、<100>配向多結晶シリコン膜は作製できない（発明が解決しようとする課題）

本発明は<100>方向に結晶軸が強く配向しかつ膜面の荒れの極めて少ない平滑な膜面をもつ多結晶シリコン膜を製造する方法を提供するもの

- 4 -

である。

【課題を解決する手段及び作用】

本発明は、反応容器内に基板を配設する工程と、上記反応容器内にシラン系ガスを含む原料ガスを導入して500～800℃で熱分解する工程と、熱分解と同時にプラズマ発生用電力を印加して上記原料ガス中でプラズマを発生させる工程と、原料ガスの熱分解とプラズマの発生とにより、上記基板上にシリコンを堆積させて多結晶シリコン膜を形成する工程と、を具備し、上記プラズマ発生用印加電力を、シリコン膜が<110>配向の多結晶となる印加電力よりも強く制御して、主として<100>配向で、膜面が平滑な多結晶シリコン膜を得る、多結晶シリコン膜の製造方法である。

本発明では、まず絶縁基板を用意し、これを反応容器内に配設する。そしてこの反応容器内にシラン系ガスを含む原料ガスを導入して500～800℃で熱分解し、同時にプラズマ発生用電力を印加して上記原料ガス中でプラズマを発生させる。この原料ガスは、シラン系ガス（モノシラン

- 5 -

（ $\text{SiH}_4$ ）やジシラン（ $\text{Si}_2\text{H}_6$ ）など）若しくは、このシラン系ガスと、必要により導入するキャリア・ガス（水素やアルゴンなど）と、必要により導入するドーパント・ガス（フェスフィン（ $\text{PH}_3$ ）、アルレン（ $\text{AsH}_3$ ）、ジボラン（ $\text{B}_2\text{H}_6$ ）など）との混合ガスである。ここで、シランで水素を希釈する場合、シランの水素希釈比は大きくしない方が強い<100>配向を得るために良い。

本発明において、熱分解温度を上記範囲に限定した理由は、500℃未満では<110>配向をもつ結晶粒サイズの小さな微結晶シリコン膜またはアモルファス・シリコンとなり、<100>配向膜を作製することができないためである。一方800℃でを超えるとシラン系ガスの熱分解反応がプラズマ分解反応の効果を上回ることとなり、配向性に関して、プラズマ発生用電力を印加していない場合と類似の膜面を生じるためである。本発明を實踐するための最適な温度は、後の多結晶シリコン膜形成条件に影響されて変化するが、上記

- 6 -

原料ガス内において自発的に形成される多結晶シリコン膜である。

原料ガスとしてシラン系ガスのうち、モノシランを使用するか、またはジシランを使用するかは任意である。しかしいずれかを選択するかによって、 $<100>$ 配向が促進される多結晶シリコン膜の形成温度が変化する可能性が非常に高い。一般的に、モノシランが最も多く使用されているが、ジシランを使用した場合には、前述した $<100>$ 配向を可能ならしめる形成温度は低減傾向にあるものと推定される。この推定の根拠は、ジシランはモノシランよりも低い温度で熱分解すること、およびアセチレン・シリコン膜を形成した場合、その形成温度は、モノシランを使用した場合よりジシランを使用した場合に低くすることができることによる。

原料ガスのガス圧力は100 Torr から数 Torr の範囲で選択するのが好ましい。原料ガスの流量は、基板表面積の形状に依存するが、1時間当たりのシリコン膜の増殖速度の上昇が1~2 μmを

— 7 —

増えない条件下で選択することが望ましい。

そして原料ガスの熱分解と同時にプラズマを発生させて $<100>$ 配向の多結晶シリコン膜を形成させる。プラズマ発生用電力は、他の多結晶シリコン膜の条件に比べて $<110>$ 配向の形成速度となる増加電力よりも低くなるように制御する。そしてこのことにより $<100>$ 配向の多結晶シリコン膜が得られる。このような知見は本発明者の研究により見出されたものである。すなわち、以下の実施例で具体的に示すが、本発明者の研究によれば、シリコン膜の結晶粒の配向は、プラズマ発生用電力のみならず、形成温度、原料ガスの圧力、原料ガスの純度、原料ガスの組成にも依存するが、他の形成条件を一定として、プラズマ発生用電力を0 W から段階的に増加させていった時、 $<100>$ 配向の速度は急激に速くなり、最大値をとった後再び遅くなりこの後は $<110>$ 配向が速く進むようになる。

さらに、プラズマ発生用電力を印加していない時は、増殖されたシリコン膜の表面は非常に

— 8 —

なれるが、本発明方法のプラズマ印加により $<100>$ 方向に結晶粒が配向した時、その表面は極めて平滑(30 Å以下)となる。

さらに、上記形成温度の範囲で比較的低い温度で増殖した場合、 $<100>$ 配向の速さを遅くしたままで、全体としての結晶化率を下げる事ができる。このような多結晶シリコン膜を600℃程度以下で熱処理して、 $<100>$ 配向結晶粒を周囲結晶成長させることにより、 $<100>$ 方向に強く配向し、かつ結晶粒サイズの大なる多結晶シリコン膜を作製することができる。本発明では、結晶粒サイズの増加に関して、上記の600℃程度以下の温度で熱処理する方法以外に、Eug and Rolf によって開発された、31イオン注入時におけるイオン・チャネリング効果を利用して、低温度結晶成長過程において種となる結晶粒を選択する方法(Eug et al)の方法で得られた多結晶シリコン膜は、 $<110>$ 配向をもち、結晶粒サイズが大きい。論文は: Journal of Applied Physics, 62巻、4号、

— 9 —

1987年、1593-1595ページ、巻頭: E. T. - Y. Eug and R. Rolf、題名: Polycrystalline Si thin-films fabricated at  $<600>$  °C: Effects of grain size and  $<100>$  fiber texture. さらに、アセチレン・シリコン膜の低温度での結晶結晶成長過程において、本発明による $<100>$ 配向多結晶シリコンを結晶粒方向を制御するための種(下地)として利用して、アセチレン・シリコン膜を下地と同じ $<100>$ 配向をもち、かつ結晶粒サイズを大きくする方法、等が利用可能である。

#### 【発明の効果】

本発明による多結晶シリコン膜は、 $<100>$ 方向に強く配向し、かつ平滑な表面をもつため、薄膜トランジスタに適用した場合、以下に記述されるような効果を得る。

(1) シリコンとゲート絶縁膜との界面付近における表面準位密度が少なくなる上記の結晶粒方向での配向は、しきい電圧の変動を少なくし、界面付近でのキャリア濃度を増加させる効果をもつ

— 10 —

ため、従来の多結晶シリコン膜を使用した場合に比較して、薄膜トランジスタの特性は改善されたものとなる。また、平滑な表面をもつため、堆積された多結晶シリコン膜上に多結晶薄膜をもつ電子を逐次形成した、三次元集積回路への応用も可能となる。

(2) 本発明による多結晶シリコン膜の形成方法は、原料ガスの熱分解反応に加えてプラズマ放電分解反応を利用しているため、堆積温度が700℃以下の時、従来の熱分解反応のみを利用している場合に比較して堆積速度はかなり早くなる効果をもつ。

(3) 本発明では、 $\langle 100 \rangle$ 配向多結晶シリコン膜を印加電力を制御することにより製造するので、次のような効果をもつ。すなわち、エッチングにより表面積の増大速度は、結晶粒配向の方向に依存している( $\langle 100 \rangle$ が最も早く、 $\langle 111 \rangle$ が最も遅い)。このことを利用して、基板の上にまず $\langle 110 \rangle$ 配向膜を作り、ついで印加電力を制御してその上に $\langle 100 \rangle$ 配向膜

- 11 -

を形成して、多結晶シリコン膜を作る。そして $\langle 100 \rangle$ 膜を選択的にエッチングすることにより、 $\langle 110 \rangle$ 膜上に $\langle 100 \rangle$ 膜のパターンを刻いて集することが可能となる。

(4) 不純物を高濃度によりドーピングする場合、その拡散係数(不純物が拡散する速度を与える係数)は、結晶粒方向に依存する。このため $\langle 100 \rangle$ 膜と $\langle 110 \rangle$ 膜の2層構造の多結晶シリコン膜に拡散させた時、ドーピング量を選択的に制御することが可能である。

【実施例】

本発明は、以下の実施例により更に明確に説明される。

実施例1

本発明者の出願にかかると特開2000-111111号に開示した薄膜作製装置を用いて、本発明のシリコン膜を製造した。この装置は、図1図に示すように、円筒式真空炉内腔であり、腔内が石英の加熱石英管の反応管1に同心状にプラズマ発生用高周波コイル2(巻数は20ターン)を配置し、

- 12 -

それを真空炉3中に導入したものである。シリコン膜の堆積用基板4(石英またはガラス)は高周波コイルの中心部に位置するように反応管内に設置した。原料ガスとしては、シランと水素を1対4の割合で混合したガスを使用し、堆積温度を700℃、ガス圧力を0.1Torr、ガス流量を48CCMとして、印加高周波電力を0Wから40Wまで変化させた。この例でのシリコン膜の1時間当たりの堆積速度は、0Wの場合を除いて、0.4~0.8nmである。 $\langle 100 \rangle$ 配向多結晶シリコン膜は3Wと7Wの間で得られ、10W以上では $\langle 110 \rangle$ 配向膜となった。 $\langle 100 \rangle$ 配向の速度は、5Wで堆積した場合、全結晶粒の相対強度の総和に占める $\langle 100 \rangle$ 配向した結晶粒の割合は85%以上であり、 $\langle 111 \rangle$ 方向の割合は約8%、 $\langle 110 \rangle$ および $\langle 311 \rangle$ の割合は約2~4%であった。さらに、表面分析によって測定された表面の欠陥の密度は、0Wで堆積した場合、約100~150人であったのに対して、3W以上の電力3W以上の電力を印加した時、そ

- 13 -

の表面は極めて平滑となり、使用した表面分析計の検出限界である30人以下であった。

また、上記の多結晶シリコン膜を1000℃で熱酸化することにより、全膜一酸化シリコン膜-多結晶シリコン膜の異質結晶を作製して、コンダクタンス状により多結晶シリコン膜と酸化シリコン膜との界面付近における表面単位密度を調べた。なお、熱酸化後の多結晶シリコン膜についても配向の程度を調べた。結果として、15W以上の電力を印加して極めて強い $\langle 110 \rangle$ 配向を示していたシリコン膜において、わずかに配向の強さが弱まったことを除いては、大きな変化は見られなかった。ただし、これは $\langle 111 \rangle$ 方向のX線強度を基準とした場合であって、相対強度で求めた場合は、 $\langle 100 \rangle$ および $\langle 110 \rangle$ 方向に強い配向を示す膜においては、それぞれ相対強度が10~20%程度増加していた。表面単位密度の印加高周波電力による変化は、 $\langle 100 \rangle$ 配向の強さの強化とよく対応しており、ランダム配向に近い構造をもつ0Wで堆積した多結晶シリコン膜における

- 14 -

異方性成長速度を基準とすれば、5Wで成長した<100>配向膜のそれは約1/12であり、15Wで成長した<110>配向膜のそれは約1/2であった。

第2図は本発明方法を実施するに際し、成長速度を700で一定の下で高周波電力を変化させた時のアンドープ膜のX-線回折強度の相対強度を示したものであり、第3図は成長速度は700でとし、シラン(81H<sub>2</sub>)に対するシリコン(82H<sub>2</sub>)の濃度比を10-1で一定としたときの相対強度を示す。相対強度の定義は、測定された方位からのX-線信号強度を全くランダムなシリコン・パウダーに對する対応するX-線信号強度によって割り算し、さらに、X-線のシリコンに対する吸収係数を使って測定した試料の膜厚の差を補正したものである。第2図に見られるように、強い<100>配向は5Wで観察されており、15W以上では強い<110>配向が観察されている。第3図に示したボロン・ドーパントについての結果は、5Wより低い3Wでもさらに

- 15 -

<100>配向が強くになっているのが分かる。また、第2図及び第3図の5Wおよび15Wに対する結果の比較からボロンのドーパントは<100>および<110>配向共に相対強度を約半分に弱めているのが分かります。そして、第2図及び第3図に示す結果は、<100>配向の強い多結晶シリコン膜の形成が、<110>配向の強いシリコン膜よりも常に低いプラズマ形成用印加電圧の下で達成されるということを意味している。

#### 実施例2

実施例1のアンドープ膜に対する成長条件のうち、シランと水素の割合を1対48とともに、1対2及び1対8と変え、他の条件は以下に示す同じ条件下で多結晶シリコンを作製した。その結果を実施例1の結果(1対48)とともに表1に示す。

- 16 -

表 1

水素に対するシランガスの混合割合を変化させた時のX-線相対強度の変化及び成長速度の変化

SiH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub>	1対8	1対48	1対48	1対2
<111>	1.2	0.25	0.46	0.21
<110>	1.2	1.4	0.81	1.7
<311>	1.2	0.29	~0	0.06
<100>	0	4.8	4.8	7.8
1時間当りの成長速度 [nm/時間]	0.12	0.42	0.48	1.1

注1: 相対強度の定義は第2図、第3図に示されたものと同じ。

成長速度は、成長温度(700℃)、印加高周波電力(5V)、圧力(0.1Torr)、流量(43CCN)等で、第2図に示されたアンドープ膜の5Wの時と同じであり、水素濃度比のみを変えている。

結果として、データにバラツキがあるものの、水素の混合割合を減少(1対8から1対2の方向に変化)させた時、<100>方向の相対強度は大きく増加しており、<311>のそれは減少し

ているのがわかる。<111>のそれはやや減少している。他の方位に因りてあまり大きくは変化していないと見ることが出来る。

以上の結果から、強い<100>配向膜を得るための成長条件として、水素のシランに対する混合割合は大きくしない方が良いことが分る。その理由は明確ではないが、本発明者の推定によれば、水素そのものの影響というよりも水素の混合割合を減少させた時に成長速度が大きく増加していることから、成長速度はある程度速い方が強い<100>配向膜を得ることができると考えられる。しかし、成長速度が速すぎると、プラズマを印加した条件下でも多結晶シリコン膜の形成は定れてきます。1対2の場合は、1対4の場合よりも膜の厚さはやや増加(1対2の試料の膜厚の厚さは40~50Å)していた。以上のことから、強い<100>配向及び平滑な表面の多結晶シリコン膜を得るためには、1時間当りの成長速度の上限が1~2nm/時間であることが好適であることが推定される。

(図 3)

700℃の時値は<100>配向が観察された。周波電力が50Wの条件で一定として、電圧を600~800Vまで変化させてアンダーブレイクしてE-線照射の相対強度を測定した(電圧条件は実施例1と同じ)。結果として、電圧を増加させていくと、最初<110>の相対強度が630で付設から増加し始め、680で付設の最大値を取りその後、急激に減少する。一方、<100>の相対強度は660で付設から増加し始め、700~730℃で最大値を取った後、序に減少した。<111>および<311>の相対強度は<110>や<100>の強度に比較し全電圧範囲で弱く、強度の増加に対してはわずかに順増している。

以上の結果から、ある方位に対してその相対強度が他の方位からの値に比較して主成分となる方位での配向は、<110>配向は650℃、6680℃の間、<100>配向は690℃から730℃の間で観察される。この電圧強度依存

- 19 -

性は、通常の低ガス圧力下でのPECVD法によって生成された多結晶シリコン膜における方位配向の電圧強度依存性と非常に類似している。一方、高周波電力を15W以上とした場合には、<100>配向は全電圧強度範囲で観察されない。

以上の結果、およびPECVD法の配向の電圧強度依存性との類似性を考慮して、<100>配向を可能ならしめる電圧条件について測定する。なお、PECVD法の場合、シランの圧力を一定とした場合の電圧強度範囲で<100>配向が観察されているが、シランの圧力を減少させると、<100>配向が観察される電圧強度の上限および下限共に、低電圧側に移動することが報告されている(なお、<110>配向が観察される範囲も移動して、常に<100>配向よりも低電圧で観察される)。電圧強度の増加およびガス圧力の減少は、共に、高電圧側に到達した反応分子の運動エネルギーを増加させるものであり、この運動エネルギーのある運動範囲で、これが主な原因となって、<100>配向の出現が可能になっているものと

- 20 -

いられる。

プラズマの印加は、またこの運動エネルギーを増加させる。しかし、プラズマが配向性に与える影響としては、運動エネルギーの増加だけではなく、スパッタリング効果により図1-3のボンドを除去する物理的な効果(この効果が生成したシリコン膜の表面を平滑にしている原因の一つと考えられる)も寄与していると考えられる。従って単結晶シリコンにおいて、<100>配向の膜は、<110>や<111>方位に比較してエッチング除去しやすい。本発明の多結晶シリコン膜においても、高周波電力を増加(スパッタリング効果が増加する)させた時、<100>配向からエッチング除去されにくい<110>配向に変化している。そのため、<100>配向が観察される印加高周波電力の上限の値は、前記した他の電圧条件によってかなり大きくは変化しないと考えられる。しかし、プラズマ印加による基板表面における反応分子の運動エネルギー増加の効果は、電圧強度の減少又は

ガス圧力を増加させた時(運動エネルギーが減少する)、上記の高周波電力の上限値はいくらか増大するであろう。

また、電圧強度にも下限の値があり、600~650Vで電圧以下では通常のPECVD法とプラズマ印加法(PECVD)による膜とでは、その電圧強度には大きな差がある(Journal of Applied Physics, 84(8) 18 October 1988, 4188頁, Fig.1.(a),参照)。そのため、<100>配向が可能である比較的低い高周波電力の印加の下では、PECVD法の場合、電圧強度が低いことおよび電圧強度が低いことのために結晶化せずにアモルファスとなりやすい。

多結晶シリコン膜を薄膜トランジスタに應用する場合、多結晶シリコン膜上に作製されるゲート絶縁膜の厚さは500Åであり、本発明により生成されている多結晶シリコン膜の表面の荒れの大さはこの応用に対しては全く問題がない。一方、従来のPECVD法によって生成された多結晶シリコン膜の表面荒れは、<100>配向が観察される

6,000以上の製造量では、本発明の調査によれば100人以上であり、上記の目的には使用できない。さらに、従来のLPCVD法の場合、晶圆の欠れはその配向の損と共に増加し、値は<100>配向をもつLPCVD法においては、その欠損の欠れは1000人にも達することが報告されている。

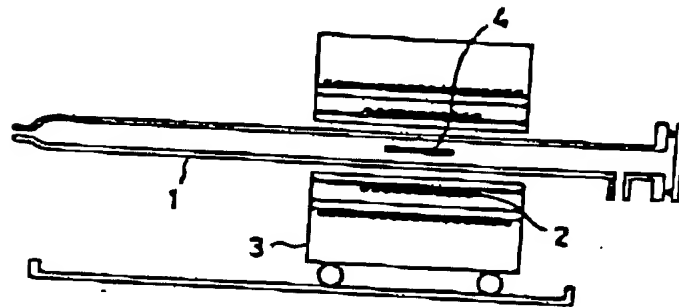
#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の装置例で使用したシリコン基板製造装置の概略図、第2図及び第3図はそれぞれ又図例における高周波電力を投入した場合の各部分の配向の配列状況の変化を示す図である。

1…反応管、2…高周波コイル、3…電極、4…基板。

出願人代理人 弁護士 岡 江 茂 郎

- 23 -



第 1 図

